

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125619

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/127		7199-3B		
C 0 1 B 31/04	1 0 1 A	7003-4G		
D 0 1 F 9/12		7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-313663

(22)出願日 平成3年(1991)10月31日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年9月9日～
9月10日 日本学術振興会開催の「第69回研究会資料」
において文書をもって発表

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 飯島 澄男

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
式会社内

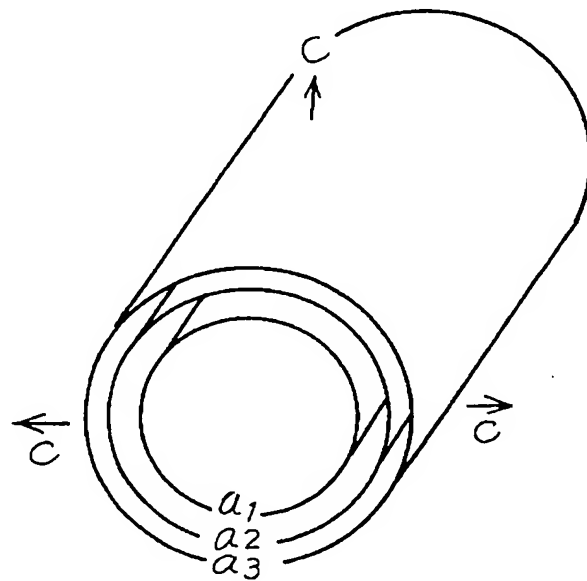
(74)代理人 弁理士 菅野 中

(54)【発明の名称】 円筒状構造をもつ黒鉛繊維

(57)【要約】

【目的】 通常の黒鉛構造とは異なる新規な炭素繊維材料を提供する。

【構成】 炭素元素をその構成単位として、6員環を主構造としたヘリカル構造で形成された円筒形状を有する外径30nm以下の大きさの黒鉛繊維である。円筒格子 $a_1 \sim a_3$ は、多重構造で、内外に隣接する円筒と円筒との間隔は、グラファイト構造のC面の間隔で0.34nm程度である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 円筒状構造をもつ黒鉛繊維であって、円筒状構造は、炭素元素をその構成単位として6員環を主構造とするヘリカル構造で形成されたものであり、繊維の外径は、30nm以下の大きさであることを特徴とする円筒状構造をもつ黒鉛繊維。

【請求項2】 円筒状構造は、個々の円筒自身がヘリカル構造をなす多重の構造であり、内外に隣接する円筒と円筒との間隔は、グラファイト構造のC面の間隔に相当するものであることを特徴とする請求項1に記載の円筒状構造をもつ黒鉛繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、黒鉛（グラファイト）を基本構造とした炭素元素からなる繊維の構造に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭素原子は、生体を構成する有機物の重要な元素であり、また、石油化学工業製品原料物質の主要構成元素として、我々の生活に深く関わっている。炭素原子単体からなる物質は、化学的に極めて安定なことから、装飾用ダイヤモンド、工業用ダイヤモンド、炭素繊維、活性炭、製鋼用電極材料、原子炉構造材、高温発熱体、カーボンブラシ等など広い分野で利用されている。

【0003】 以上のように炭素原子は、容易にしかも安価に入手できる代表的な工業原料であり、工業分野への利用範囲の拡大が望まれている。

【0004】 従来、炭素原子から構成される物質の構造は、炭素原子のシグマ電子結合とパイ電子結合の二つの結合状態が知られている。前者には天然ダイヤモンドや人工ダイヤモンドがあり、後者には黒鉛がある。また両者の中間に非晶質構造をもつ炭素材料がある。

【0005】 黒鉛は、層状物質であり、炭素原子6員環を単位とし2次元に広がった構造が層状に繰り返された構造をもつ。黒鉛炭素材料の製造方法はすでに確立されており、工業的に大量生産が行われている。

【0006】 通常の黒鉛材料の製法は、3つに大別される。すなわち、粉碎したコークスと結合剤を原料として液相炭素化処理で黒鉛化する方法、ポリアクリルニトリル、ピッチ、レーヨンなどを紡糸してもとの繊維を保ったまま固相炭素化する方法、及び、炭化水素ガスを熱分解し気相炭素化する方法である。

【0007】 黒鉛構造をもつ炭素材料の中で繊維状のものは、上に述べた固相炭素化による方法の他に、金属微粒子を触媒として炭化水素ガスの熱分解により黒鉛繊維を形成する方法、金属微粒子を触媒として非晶質の炭素繊維を形成し、これを熱処理して黒鉛化する方法によって得られ、また希ガス雰囲気で二つの黒鉛電極間の直流放電によっても針状の黒鉛が成長することが知られてい

る。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、これらの製造法で作られる黒鉛繊維は、数十nm以上の太さであり、炭素原子の6員環は、繊維軸にほぼ平行に配置されている黒鉛結晶構造をもつが、その結晶性はよくない。もっとも、繊維方向の引っ張り強度は大きくなるが、化学的安定性や電気的特性は、バルクの黒鉛と本質的に変わらない。

10 【0009】 以上のように、現在知られている黒鉛構造を主体とする炭素材料の化学的、物理的特性は、本質的にバルク状黒鉛と大差はない。炭素原子からなる材料のより広い工業的応用を考えると、炭素原子からなる新しい構造をもつ新材料物質の開発が望まれている。

【0010】 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、通常の黒鉛構造とは異なる炭素材料を提供することにある。

【0011】

20 【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明による円筒状構造をもつ黒鉛繊維においては、円筒状構造をもつ黒鉛繊維であって、円筒状構造は、炭素元素をその構成単位として6員環を主構造とするヘリカル構造で形成されたものであり、繊維の外径は、30nm以下の大きさである。

【0012】 また、円筒状構造は、個々の円筒自身がヘリカル構造をなす多重の構造であり、内外に隣接する円筒と円筒との間隔は、グラファイト構造のC面の間隔に相当するものである。

【0013】

30 【作用】 本発明は、希ガス雰囲気中で黒鉛電極の直流放電によって繊維状黒鉛を成長させる製造方法を基本とし、従来の黒鉛とは異なる構造の炭素材料を得るものである。

【0014】 基本となる方法は、1960年に米国ユニオンカーバイド社のロジャー・ベーコンにより提案されたもので、この方法は、約90気圧のアルゴンガス雰囲気中で二つの炭素棒電極間に直流放電を起させ、負の電極上に直径1～5ミクロン、長さ2～3cmの黒鉛繊維を製造するものである。この方法によれば、繊維状黒鉛の結晶構造に、通常の黒鉛と同じものが得られる。

40 【0015】 すなわち、個々の黒鉛繊維は、数個の短冊状黒鉛単結晶を繊維軸の回りに束ねた構造を有し、個々の短冊状黒鉛結晶は、結晶粒界を経て互いに結合した多結晶体である。

50 【0016】 本発明では、アルゴンガスの圧力を数百Torr以下に減圧し、放電電流を200A程度に設定して放電させて黒鉛繊維を得るものである。常圧以上の雰囲気では、前述のように個々の繊維が太く成長し、通常の黒鉛と同じ構造が得られるのに対し、本発明で得られる黒鉛繊維は、繊維の直径が従来のものより1000分

の1程度まで細くすることができる。電子顕微鏡を用いた結晶構造解析によると、本発明方法では通常の黒鉛繊維とは結晶学的に異なる構造の黒鉛繊維となる。

【0017】得られた黒鉛繊維の電顕像には、軸方向に平行にグラファイトのC面に相当する格子像が見られ、また、必ず同数の格子像が軸の両側に現われる。これらにより本発明による繊維状黒鉛は、同心円状に配置された数原子層の‘入れ子’状円筒からなり、図2に模式的に示すような円筒格子 $a_1, a_2 \dots$ を形成することがわかる。円筒格子を持つ物質は極めて珍しく、天然の鉱物石綿に見られるのみである。それぞれの円筒は、黒鉛状炭素原子面を丸めた閉殻構造で、繊維の中心部は空洞である。内外に隣接する円筒と円筒との間隔は、グラファイト構造のC面に相当する間隔であり、これは 0.34 nm であると測定された。また、最も薄い円筒壁は、僅か2原子層からなるものも得られた。

【0018】本発明による繊維状黒鉛の外径は、 30 nm 以下、最小のもので 4 nm であり、長さは $1 \mu\text{m}$ に達するものもある。また、繊維状黒鉛を構成する各々の円筒上の炭素原子6員環は、針状黒鉛の軸方向に沿ってヘリカル状に配置されている。

【0019】ヘリカル構造は、DNAの二重らせん構造のように生体構造に見られる構造であるが、無機物質結晶にヘリカル構造が形成されるのは極めて珍しい。繊維状黒鉛を構成する個々の円筒自身にヘリカル構造があり、この構造が黒鉛の特定方向への成長を促進し、繊維状構造が形成される。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を図によって説明する。図1は、アルゴンガス雰囲気中で繊維状黒鉛を製造する装置の例を示したものである。図において、繊維状黒鉛が成長する一対の炭素棒電極7、10を真空容器1の中央に配置し、容器1内を真空排気系2で排気する。所定の圧力、例えば、真空計3で計測して 10^{-6} Torr 程度になった段階で真空バルブ4を閉じ、ガス供給系5によりアルゴンガスを供給する。圧力計6により圧力を測定し、真空容器1内が所定圧力になるように設定する。

【0021】一方の炭素棒電極7は、アーク放電8の正導電端子9に、他方の炭素棒電極10を負導電端子11に接続する。正の炭素棒電極7は、可動装置12により電極間のギャップを適当に調整する。放電による発熱による装置の温度上昇を防ぐために、真空容器1と放電電流の導入端子9、11には水冷管（図示略）が付けられている。

【0022】炭素棒電極7、10に、直径 1 cm の2本の炭素棒電極7、10を用い、アルゴン（ 100 Torr ）雰囲気中で電極7、10間に直流アーク放電を起こさせる。放電電圧を 30 V とし、放電電流を、 200 A に設定して放電を5分間持続させた。その結果、負電極

である炭素棒電極10の先端には、直径 2 cm の炭素の堆積物の塊が成長した。

【0023】この堆積物は、部分的に黒鉛化したガラス状部分と繊維状黒鉛の部分からなっている。繊維状黒鉛の部分は、外径端数 nm 、繊維の長さは、長いもので1ミクロンに達する繊維状黒鉛の集合体であった。この製法によれば、円筒は、図2に示したような多重構造になる。図2では、三重の円筒格子 $a_1 \sim a_3$ であるが、二重、五重、七重などの多重構造が得られる。

【0024】二重構造では外径 5.5 nm 、五重構造では外径 6.7 nm 、七重構造では外径 6.5 nm のものが得られた。最内側の円筒の径はそれぞれ異なっており、七重構造のものは最も小さく 2.3 nm しかない。そのため五重構造のものより外径が小さい。このように外径数 nm になる場合が多いが 10 nm 、 20 nm 、 30 nm のものもある。

【0025】ガスの圧力を 10 Torr にすると繊維状黒鉛の部分が減少し、ガラス状炭素の部分が増加した。また雰囲気ガスをヘリウムにして圧力を 100 Torr にすると、繊維状黒鉛の部分が減少し、ガラス状炭素の部分が増加した。

【0026】雰囲気ガス圧力の増加とともに成長する繊維状黒鉛の繊維の外径は、増加する傾向が認められた。以上の繊維状黒鉛の製造過程の再現性は十分であった。

【0027】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、従来の繊維状黒鉛とは結晶構造が異なる円筒状で、かつヘリカル構造をもち、繊維の外径が 30 nm 以下の繊維状黒鉛が得られ、その特異な形状からして通常のグラファイト、あるいはグラファイト繊維より機械的強度が高いことが期待される。また、円筒状に曲げられた形状で、かつ極めて微細構造であることから、一次元の量子細線とも見なすことができる。したがって、通常のグラファイトとは異なる電子構造をもつことが期待され、金属的であったり、絶縁体にもなり得る新しい黒鉛繊維材料として提供できる効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】黒鉛繊維形成装置の概略図である。

【図2】黒鉛繊維の円筒状構造の模式図である。

【符号の説明】

- 1 真空容器
- 2 真空排気系
- 3 真空計
- 4 真空バルブ
- 5 アルゴンガス供給系
- 6 圧力計
- 7 炭素棒電極
- 8 アーク放電源
- 9 正導電端子
- 10 炭素棒電極

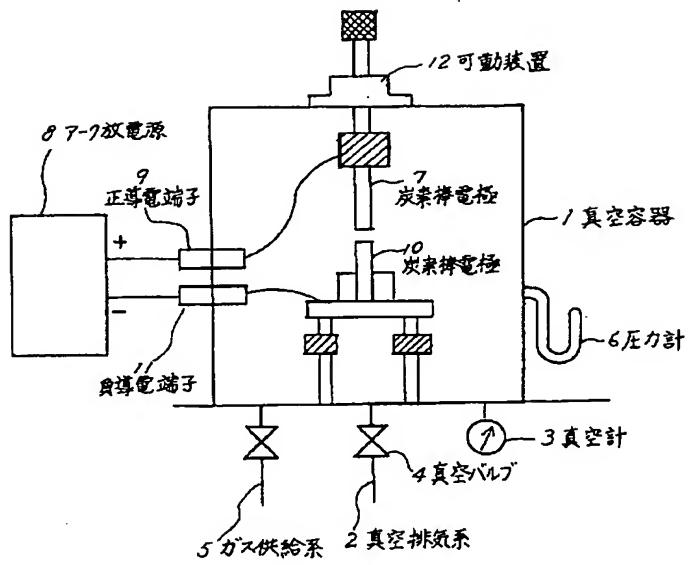
5

6

1 1 負導電端子

1 2 可動装置

【図1】



【図2】

